

银钯合金的热处理工艺

Heat Treatment Techniques for Silver-palladium Alloys

供稿|祝书培, 刘士豪, 曾鹏 / ZHU shupei, LIU shihao, ZENG peng

内容导读

银钯合金在导电浆料中具有优异的性能, 因此被广泛研究和使用。化学法制备银钯合金粉是目前最主流的制备方法, 然而化学法制备银钯合金粉容易残留有机物、合金化程度不充分、表面能较高等问题。本实验通过将银钯合金粉在高温下煅烧来解决这些问题, 实验以液相还原法制备的PdAg1090 (银钯质量比为9:1) 合金粉为基础, 在400~700℃的温度下煅烧, 研究温度对合金粉结构与性能的影响, 并对浆料和制得的多层陶瓷电容器 (MLCC) 陶瓷进行测试。研究表明, 银钯合金粉在600℃时能够得到最佳性能, 在浆料与陶瓷中应用也有较好的表现。说明该热处理方法有效地对前端制备的银钯合金粉进行改进。

银钯 (Ag-Pd) 合金作为一种重要的贵金属功能材料, 因其卓越的导电性、优异的抗氧化性与耐腐蚀性, 以及可调控的催化活性, 在电子工业、化学催化及先进传感器等领域扮演着不可或缺的角色^[1-3]。在电子领域, 银钯合金是制备厚膜电子浆料的关键功能相, 其微观形貌与相结构直接决定了多层陶瓷电容器 (MLCC)、电极和导电电路的性能可靠性。

目前, 液相还原是制备银钯合金粉末的主流技术, 其优势在于可实现对组分、粒径及形貌的初步调控^[4]。然而, 液相还原方法合成的产物通常存在一定的局限性: (1) 粉末表面易吸附或残留有机分散剂、还原剂分解产物等杂质; (2) 在快速成核与生长过程中, 合金化程度不充分; (3) 纳米颗粒具有较高的表面能, 处于热力学不稳定状态。这些因素严重制约了银钯合金粉末在高端应用中的性能一致

性与长期稳定性。

为解决上述问题, 高温煅烧被广泛用作一项关键的后处理工艺。热处理过程能有效去除有机杂质、消除内应力、促进原子互扩散以形成均匀的固溶体相, 并诱导晶粒长大和晶型完善, 从而显著提升材料的本征电学性能与结构稳定性^[5]。目前, 大多数研究集中于银钯合金的合成方法, 而针对煅烧这一后处理工艺的系统性研究尚不充分, 现有研究中煅烧后的粉末团聚严重, 分散性差^[6-7], 并且关于煅烧参数如何定量影响合金化程度、微观结构及其对综合性能的影响, 仍需深入探索。

基于此, 本研究旨在系统探究高温煅烧工艺对液相还原法制备的银钯合金粉末结构与性能的影响规律。本文将详细研究不同煅烧工艺下, 银钯合金粉的物相组成、微观形貌、晶粒尺寸及比表面积的变化趋势, 并测试其在浆料与陶瓷中的适配性。本

作者单位: 武汉船用电力推进装置研究所, 湖北 武汉 430064

研究期望为高性能银钯合金材料的可控制备提供关键的理论依据和工艺数据支撑,推动其在电子元器件领域的精准应用。

实验方法

实验试剂与设备

本实验使用的试剂如下:聚乙烯醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);葡萄糖(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。实验中使用的仪器包括:集热式恒温加热磁力搅拌器、水热反应釜、电热恒温鼓风干燥箱、马弗炉、气流破碎机、高速离心机。样品性能及形貌检测设备有X射线衍射、扫描电子显微镜,激光粒度检测仪,振实密度测试仪,比表面积测试仪等。

制备方法

本实验将液相还原法制备的银钯粉(性能参数如下表1所示,形貌如图1所示)倒入水热反应釜的去离子水中搅拌,配制适量浓度的分散剂与不同质量分数(0、2%、5%和10%)的包覆剂溶液加入水热反应釜中;将水热反应釜升温到所需温度,保温一段时间进行水热包覆。包覆结束后,将水热反应釜中的溶液离心分离固液相、洗涤、烘干、破碎,得到包覆后的银钯合金粉。将该粉末分散后,置于马弗炉内升温至所需温度(400、500、600和700℃),冷却后即可得经高温热处理的银钯合金粉。将原始粉与煅烧后的银钯合金粉制成电极内

表1 液相还原法制备的原始粉参数

振实密度/(g/cm ³)	比表面积/(m ² /g)	粒径分布/μm			
		D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{100}
4.65	1.50	0.23	0.40	0.67	1.20

注: D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、 D_{100} 指在粒度累积分布中,累计体积分布分别达到10%、50%、90%和100%时对应的颗粒直径。

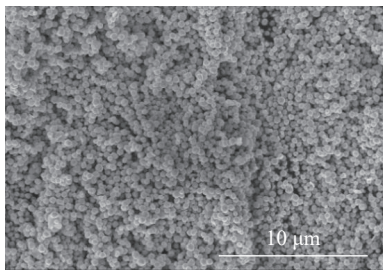


图1 液相还原法制备的原始粉扫描电子显微形貌图

浆,印刷于瓷料上进行烧结。

结果与讨论

水热反应包覆的影响

为保证银钯合金粉具有良好的分散性,本实验在煅烧前通过水热反应在银钯合金粉表面包覆葡萄糖等有机物,其作用有以下几点:

(1) 空间位阻效应: 包覆有机物形成的碳层在合金颗粒外部形成一层物理屏障,将颗粒相互隔开,避免了金属表面在高温下的直接接触,从而抑制了颗粒间原子迁移和异常长大;

(2) 抑制表面扩散: 煅烧过程中导致团聚的主要驱动力是金属原子表面的高速扩散,包覆的碳层有效地“锁住”了表面金属原子,降低了其表面能和迁移率;

(3) 在烧结过程中,该碳层在高温下与氧气反应被去除,留下相互分离的、具有高分散性的合金颗粒^[8-10]。

不同包覆量(质量分数)制备的银钯合金粉在600℃下煅烧1h后的扫描电子显微形貌如图2所示。通过图2可以看出,未包覆的银钯合金粉在600℃温度下煅烧1h后出现明显的原子迁移导致的桥连现象,与原始粉相比,多个粉体之间相互连接,融合成板状、球状、柱状和其他不规则形状等,表面不规则。包覆后的银钯合金粉在600℃温度下煅烧1h后,从形貌图上来看总体上较为分散,有2个或者3个粉体之间相互聚集成一个大球体,大多数没有与其他粉体间发生连接。随着包覆量的增加,分散性呈越来越好的趋势,但在包覆量超过到5%后改善趋势不明显。

通过表2结合扫描电子显微形貌图可以判断,随着包覆量的升高, D_{50} 先降低并在5%后趋于稳定,与扫描电子显微镜观察到的结果高度符合; D_{10} 和 D_{90} 的变化趋势与 D_{50} 相似。不同包覆量煅烧后银钯合金粉的 D_{100} 相较于未煅烧的原始粉均显著增大,表明仍有极少量粉体没有被包覆,难以避免出现多个粉聚集烧成大颗粒的情况。实验结果表明,水热包覆一层碳层能够很好分散银钯合金粉。后续实验采用5%包覆量的银钯合金粉进行不同温

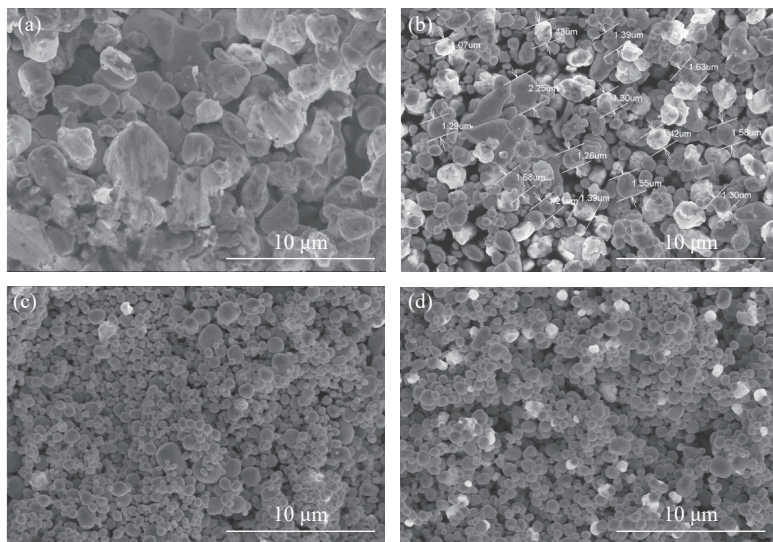


图2 不同包覆量(质量分数)制备的银钯合金粉煅烧后扫描电子显微形貌图:(a)未包覆;(b)包覆量2%;(c)包覆量5%;(d)包覆量10%

表2 不同包覆量(质量分数)在600 °C温度下煅烧1 h后的银钯合金粉与原始粉粒径分布

包覆质量分数/%	粒径分布/μm			
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{100}
原始粉末	0.23	0.40	0.67	1.20
0	1.86	8.67	20.56	57.68
2	1.14	3.58	9.93	17.68
5	0.50	0.81	1.32	4.69
10	0.53	0.83	1.46	4.87

度煅烧。

煅烧温度的影响

在液相还原法制备合金粉时,通常会使用分散剂、表面活性剂和还原剂,这些有机杂质会吸附在颗粒表面。煅烧能将这些有机物彻底分解为 CO_2 和 H_2O 排出,极大提高了粉末的纯度,避免了后续工艺因有机物挥发导致的气孔、裂纹和性能劣化。

对原始粉与包覆剂质量分数为5%的合金粉在不同温度下煅烧1 h后,测量其热损与烧损,结果见表3。从表中可以看出,经过煅烧后的银钯合金粉烧损比原始粉小得多。在不同温度下煅烧的粉体烧损没有明显变化。这表明液相还原法制得的银钯合金粉存在有机物,而经过高温煅烧后,这些有机物被去除。

对不同温度下煅烧后的银钯合金粉进行X射线衍射(XRD)分析,所得图谱如图3所示。由图中可以看出,水热包覆并不影响粉体的合金化程度,

并且随着温度的升高,主衍射峰向高角度方向偏移,在600 °C后趋于稳定。纯银的衍射峰为 38.12° ,纯钯的衍射峰为 40.12° ,主衍射峰越靠近钯的衍射峰说明粉体合金化程度越好,表明在600 °C时已有较好的合金化程度。

表3 不同温度下煅烧1 h后的银钯合金粉热损烧损表

温度/°C	热损/%	烧损/%
原始粉末	0.024	0.248
400	0.012	0.028
500	0.014	0.026
600	0.013	0.025
700	0.010	0.027

注:热损值和烧损值均为质量分数。

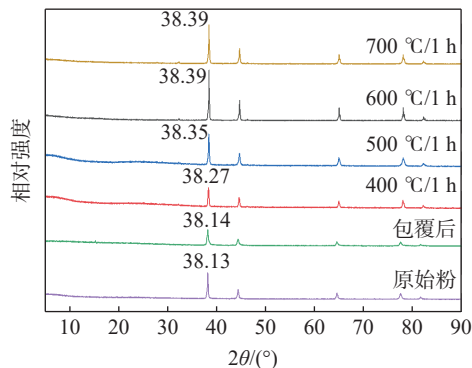


图3 不同温度下煅烧后的银钯合金粉X射线衍射图

不同温度下煅烧后的银钯合金粉扫描电子显微镜形貌如图4所示。通过图4可以看出,不同温度下煅烧的银钯合金粉总体上较为分散,在400 °C基

本无变化；随着温度的升高，逐渐有 2 个或者 3 个颗粒聚集融合形成大球；当温度达到 700 °C 后，大球数量明显增多，并且有更多的颗粒聚集在一起形

成直径 3 μm 以上的大球。另一方面，原始粉表面粗糙，而随着温度的升高，粉体表面变得光滑，球形化程度越来越高。

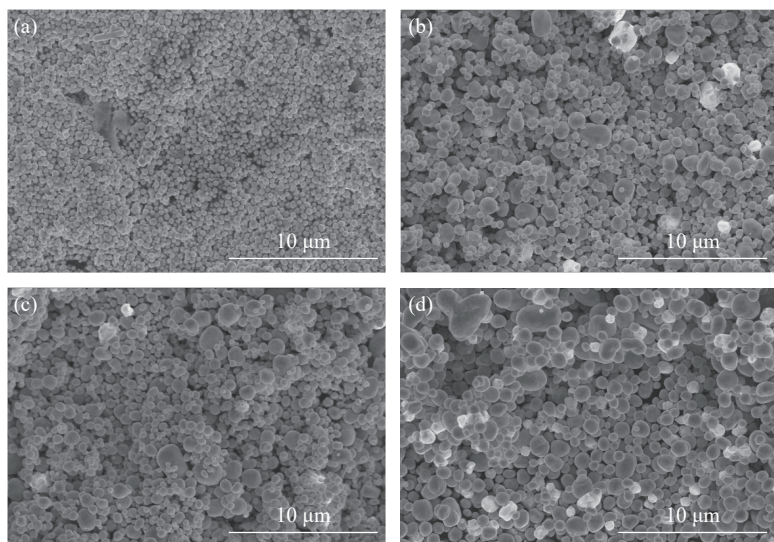


图 4 不同温度下煅烧 1 h 后的银钯合金粉扫描电子显微形貌: (a) 400 °C; (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C

不同温度下煅烧 1 h 后的银钯合金粉比表面积见表 4。通过表 4 可以发现，随着煅烧温度升高，银钯合金的比表面积逐渐降低，这与扫描电子显微形貌图的分析结果一致。这主要是因为高温下为降低表面能，颗粒会倾向于“球化”变得更光滑。

表 4 不同温度下煅烧 1 h 后的银钯合金粉比表面积

温度/°C	比表面积/(m ² /g)
原始粉末	1.50
400	1.28
500	0.74
600	0.53
700	0.48

不同温度下煅烧 1 h 后的银钯合金粉粒径分布与振实密度见表 5。通过表 5 可以发现，随着温度升高，银钯合金粉的粒径分布逐渐增大，说明更多的粉体发生团聚现象，导致分散性下降。随着温度升高，银钯合金粉的振实密度越来越高，说明有机物的去除让颗粒更致密；并且通过扫描电子显微镜可知颗粒球形化减少了内摩擦；最明显的是粒径增大直接提高了堆积效率。煅烧过程优化了粉末的物理特性，使其在振动填充时能够达到更紧密的堆积

状态。

表 5 不同温度下煅烧 1 h 后的银钯合金粉粒径分布与振实密度

温度/°C	粒径分布/μm				振实密度/(g/cm ³)
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₁₀₀	
400	0.25	0.48	0.79	2.04	5.05
500	0.38	0.78	1.25	4.58	6.02
600	0.50	0.81	1.32	4.69	6.48
700	0.73	1.31	2.20	5.87	6.43

产品验证

将原始粉与包覆量（质量分数）为 5%，600 °C 煅烧 1 h 的银钯合金粉制成内浆，并搭配瓷料进行测试。印刷电极厚度为 4 μm。

由图 5 可以看出，原始粉印刷浆料中有许多断点，连续性较差。煅烧后的银钯合金粉断点极少，在连续性方面有了极大的改善。这说明通过高温煅烧能够有效提升产品的性能。

原始粉与煅烧后银钯合金粉烧结后常规电性能对比如表 6 所示，在容量方面，原始粉表现不稳定，而煅烧粉表现非常稳定，且电容分布在 99.8~100.2 pF 的狭窄范围内。这表明原始粉含有有机残留物、颗粒形态不规则。在烧结成膜时，有机

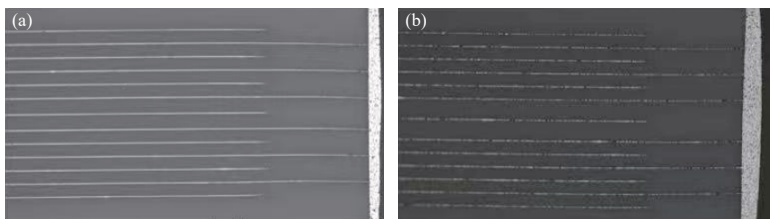


图5 不同粉制得浆料印刷效果对比: (a) 原始粉; (b) 煅烧粉

表6 原始粉与煅烧后银钯合金粉烧结后常规电性能对比

样品	绝缘电阻/MΩ	电容/pF	介电损耗/ 10^{-5}
原始粉	>10	不稳定	—
煅烧粉	>10	99.8~100.2	10~15

物的挥发会导致孔隙和缺陷, 颗粒不规则导致堆叠密度不一致。最终导致电极膜厚度和密度出现差异, 从而引起电容量的波动。煅烧去除了有机物, 并使颗粒球化、合金化更均匀。这使得粉体的振实密度提高、流动性一致、烧结行为更稳定。在相同的印刷和烧结工艺下, 电容量表现得极其稳定。

通常, 谐振峰的深度越深, 陶瓷的品质因数越高。原始粉制备的内浆电极严重漏底, 品质因数差, 几乎无谐振峰。煅烧后的银钯合金粉制备的内浆印刷电极质量明显改善, 无漏底情况, 有明显谐振峰, 且品质因数较好。说明通过高温煅烧能有效提高产品的性能, 从而使印刷后的器件具有更好的特性。

结束语

本研究系统探讨了高温煅烧处理对液相还原法制备的银钯合金粉结构与性能的调控作用。以PdAg1090合金粉为研究对象, 在400~700℃温度范围内进行热处理, 系统分析了煅烧温度对合金微观结构及电性能的影响规律, 并对浆料与陶瓷的适配性进行测试。结果表明, 煅烧温度显著影响合金化程度、颗粒形貌及有机残留物的分解行为, 在600℃热处理条件下可获得综合性能最优的银钯合金粉, 其振实密度、合金化程度与球形度均显著提升。产品验证中, 浆料印刷电极质量好, 印刷连续性基本达标, 电容稳定且介电损耗低。本研究确立的热处理工艺为改善液相法制备银钯合金粉的综合性能提供了有效途径, 对推进其在电子浆料领域的应用具有重要参考价值。

参考文献

- [1] 刘世友. 铂、钯和铑的用途与开发. 金属世界, 1995(4): 10
- [2] Wang W H, Cao G G. Synthesis and structural investigation of Pd/Ag bimetallic nanoparticles prepared by the solvothermal method. *J Nanopart Res*, 2007, 9(6): 1153
- [3] damle C, kumar A, sastry M. Synthesis of Ag/Pd Nanoparticles and their low-temperature alloying within thermally evaporated fatty acid films. *J Phys Chem B*, 2002, 106(2): 297
- [4] 李启厚, 肖松文, 刘志宏, 等. 湿法化学制粉中的粉末结构形貌控制研究进展. 中国粉体技术, 1999(2): 23
- [5] 吴德桥, 徐瑞, 郭孝东, 等. 热处理温度对半固相碳热还原法制备LiFePO₄/C的影响. 广州化工, 2009, 37(8): 133
- [6] 何娇. 导电浆料用亚微米级银钯合金粉的制备研究[学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2011
- [7] 王珂. 多层陶瓷电容器(MLCC)用银钯合金粉及银粉的制备及应用研究[学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2023
- [8] 邹帅, 伏再辉, 向超, 等. 一步温和水热法制备具有改善光催化活性和稳定性的碳包覆CdS纳米粒子. 催化学报, 2015, 36(7): 1077
- [9] 陈淑花, 于驰, 刘学武. 超临界水热制备LiFePO₄及煅烧碳包覆改性研究. 材料科学与工艺, 2017, 25(2): 74
- [10] 黄帅, 张纪伟, 张经纬, 等. 碳包覆磷酸亚铁锂/石墨烯复合结构的制备及其电化学性能. 化学研究, 2016, 27(2): 165

作者简介: 祝书培(1997—), 男, 湖北省武汉人, 研发工程师, 2022年毕业于武汉理工大学材料科学与工程专业, 主要研究方向: 电子元器件用功能粉体、微波介质陶瓷、微晶玻璃。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; E-mail: shupeizhu@yeah.net。

刘士豪(1995—), 男, 河南省周口人, 研发工程师, 2022年毕业于武汉理工大学化学工程与技术专业, 主要研究方向: 电子元器件用功能粉体、非均相催化剂、脱硫脱硝。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; E-mail: 2277026729@qq.com。

曾鹏(1990—), 男, 湖南湘潭人, 技师, 2012年毕业于湖南化工技术学院化工工艺专业, 主要研究方向: 电子元器件功能粉体。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; E-mail: YX20191101@qq.com。